

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-142659
(43)Date of publication of application : 05.06.1989

(51)Int.Cl. G03G 5/06

(21)Application number : 62-301704 (71)Applicant : MITA IND CO LTD
(22)Date of filing : 30.11.1987 (72)Inventor : MIYAMOTO EIICHI
MAEDA TATSUO
MUTO NARIAKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having chargeability for both positive and negative charge, and improved chargeability and repeatability by incorporating a specified amt. of α -type titanyl phthalocyanine compsn. to a binder resin.

CONSTITUTION: 60W90wt.% α -type titanyl phthalocyanine, and 10W40wt.% metal-free phthalocyanine are contained in an α -type titanyl phthalocyanine compsn. to be used as a charge generating material. A photosensitive layer is constituted by dispersing the α -type titanyl phthalocyanine compsn. and a charge transfer material in a binder resin. In this photosensitive layer, 0.05W5pts. wt. α -type titanyl phthalocyanine compsn. is contained in 100pts.wt. binder resin. Thus, an electrophotographic sensitive body having composite dispersion type chargeability for both positive and negative charge, having also high electrifiability of the photosensitive body and high repeatability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-142659

⑪ Int.Cl.⁴
G 03 G 5/06

識別記号
3 7 3

庁内整理番号
7381-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭62-301704

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 宮 本 栄 一 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
⑱ 発 明 者 前 田 達 夫 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
⑲ 発 明 者 武 藤 成 昭 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
⑳ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. α 型チタニルフタロシアニン組成物並びに電荷輸送材料を結着樹脂中に分散させて成る感光層において、 α 型チタニルフタロシアニン組成物を結着樹脂100重量部中0.05～5重量部含有することを特徴とする複合分散型正負両帯電性の電子写真感光体。
2. 前記 α 型チタニルフタロシアニン組成物が、 α 型チタニルフタロシアニン60～90重量%と、メタルフリーフタロシアニン10～40重量%とを含有する上記特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
3. 前記 α 型チタニルフタロシアニン組成物が、X線回折スペクトルにおけるブラック角6.9°、9.6°、15.6°、17.6°、21.9°、23.6°、24.7°および28.0°に強い回折ピークを示し、上記ブ

ラック角のうち、6.9°の回折ピークが最も大きい上記特許請求の範囲第1項または第2項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感光層が複合分散型正負両帯電性の電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

これまでセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電体を感光成分として利用した電子写真感光体がよく知られている。しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の感光体としての特性やその製造上あるいは毒性において必ずしも満足し得るものではない。例えば、電子写真感光体として最も良く利用されているセレンは約40℃で簡単に結晶化し、結晶化すると感光体としての特性が劣化してしまうため、製造上の温度管理も難しく、また感光体を取り扱う際の熱や指紋等が原因となり結晶化し、感光体としての性能が劣化してしまう。また硫化カドミウムでは耐

湿性や耐久性に、そして、酸化亜鉛でも耐久性等に問題がある。

近年、電子写真用感光体として、加工性がよく製造コストの面で有利であると共に、機能設計の面で自由度の大きな有機感光体が使用されている。また、上記有機感光体を用いた電子写真用感光体の機能設計において、光照射により電荷を発生させる電荷発生材料と、発生した電荷を移動させる電荷輸送材料とに各機能を分離することによりそれぞれの材料を広い範囲から選択することができ、また、それぞれの機能材料を積層構造にすることにより表面電位を高くしたり、電荷保持性を大きくしたり、光感度化する等の試みがなされている。この機能分離型積層感光体は、表面の耐久性及び電荷輸送材料には正電荷輸送型が多いため、導電性基板の上に電荷発生層を設け、更にその上に電荷輸送層を設けた構造をとり、負帯電でりようすることが一般的である。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、このような負帯電用感光体では

コロナ放電器による帯電時に雰囲気中にオゾンが発生し感光体の劣化及び複写環境の汚染を引き起こしたり、また現像時には製造が困難である正極性のトナーを必要とする等の問題があるため正帯電型の有機感光体が注目されている。更にカラープリンタなどに应用するため、反転現像にも対応できるように負帯電でも正帯電でも同等な電子写真特性を有した感光体が期待されている。

（発明の目的）

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり複合分散型正負両帯電性の電子写真感光体を提供するものである。

（問題点を解決するための手段）

本発明は α 型チタニルフタロシアニン組成物並びに電荷輸送材料を結着樹脂中に分散させて成る感光層を有する複合分散型正負両帯電性の電子写真感光体であり、そのことにより前記目的を達成した。

本発明で用いられる電荷発生材料である α 型チタニルフタロシアニン組成物は、 α 型チタニルフ

タロシアニン60～90重量%とメタルフリーフタロシアニン10～40重量%とを含有することを特徴としており、 α 型チタニルフタロシアニンとともにメタルフリーフタロシアニンを含有しているので電子写真用感光体の光導電物質として使用した場合、安定であるだけでなく帯電特性及び感光特性、特に感度が著しく優れたものとなる。 α 型チタニルフタロシアニン組成物含有量が結着樹脂100重量部に対して0.05重量部以下になると感光体の感度が十分でなく、また5重量部以上になると感光体の帯電能、繰り返し特性さらに耐摩耗性が低下する。

上記 α 型チタニルフタロシアニン組成物は例えばチタニルフタロシアニンを製造し、必要に応じてメタルフリーフタロシアニンを所望量添加したチタニルフタロシアニンを含有する硫酸溶液を水中に注入するアシッドペースト法により顔料化し、有機溶媒による有機溶媒処理、好ましくは塩素系溶媒の存在下、湿式ミリングすることにより製造される。また、個別に製造した α 型チタニルフタ

ロシアニンとメタルフリーフタロシアニンを所定の割合で混合して調整してもよい。

前記 α 型チタニルフタロシアニン組成物は、X線回折スペクトルにおけるブラック角 6.9° 、 9.6° 、 15.6° 、 17.6° 、 21.9° 、 23.6° 、 24.7° および 28.0° に強い回折ピークを示し、上記ブラック角のうち、 6.9° が最も大きい回折ピークを示すものである。本発明の電子写真用感光体は、導電性基材と、該導電性基材上に形成された感光層とで構成されており、上記感光層は、電荷発生物質としての前記 α 型チタニルフタロシアニン組成物と、電荷輸送物質と、結着樹脂と必要に応じて他の材料からなる複合分散型電子写真感光体である。

上記導電性基材としては、導電性を有するシート状やドラム状のいずれであってもよく、導電性を有する種々の材料、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、錫、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス

銅、真鍮などの金属単体や、蒸着等の手段により上記金属、酸化インジウム、酸化錫等の層が形成されたプラスチック材料およびガラス等が例示される。

また、電荷輸送物質としては、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基等の電子受容性を有する電子受容性物質、例えば、テトラシアノエチレン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレン等のフルオレン系化合物、ジニトロアントラセン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン等のニトロ化合物；電子供与性化合物、例えば、N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒドN, N-ジフェニルヒドラゾン、N-メチル-3-カルバゾリルアルデヒドN, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール系化合物、スチリル系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、インドール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式

化合物、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の縮合多環式化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等が例示される。上記電荷輸送物質は、一種または二種以上使用される。

また、結着樹脂としては、種々のもの、例えば、スチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、アクリル変性ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂等、各種の重合体が例示されている。また、エポキシアクリレート等の光硬化型樹脂等も

使用できる。さらには、前記電荷輸送物質としての光導電性ポリマー、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール等を結着樹脂としても使用してもよい。

また、他の材料としては、ターフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等、従来公知の増感剤、9-(N, N-ジフェニルヒドラジノ)フルオレンなどのフルオレン系化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤等、種々の添加剤が例示される。

上記感光層におけるα型チタニルフタロシアニン組成物と電荷輸送物質と上記結着樹脂との使用割合は、所望する感光体の特性等に応じて適宜選択することができるが、結着樹脂100重量部に対して、α型チタニルフタロシアニン組成物0.05～5重量部、電荷輸送物質25～200重量部、好ましくは50～150重量部使用される。α型チタニルフタロシアニン組成物および電荷輸送物質が上記使用量よりも少ないと、感光体の感度が十分でないばかりか、残留電位が大きくなる。

また上記範囲を越えると感光体の表面電位が低下する。また、感光層は、適宜の厚みを有していてもよいが、3～50μm、とくに5～20μmの厚みを有するものが好ましい。

上記感光層は、α型チタニルフタロシアニン組成物と電荷輸送物質と結着樹脂などを含有する感光層用分散液を調整し、該分散液を前記導電性基材に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。

上記分散液などの調整に際しては、結着樹脂等の種類に応じて適宜の有機溶媒が使用され、該有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ローヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレン

グリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類等種々の溶剤が例示され、一種または二種以上混合して用いられる。なお、上記分散液などは、 α 型チタニルフタロシアニン組成物などの分散性、塗工性等をよくするため、界面活性剤、シリコーンオイルなどのレベリング剤等を含有していてもよい。

上記分散液などは、従来慣用の混合分散方法、例えば、ペイントシェーカー、ミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、超音波分散器等を用いて調整することができ、得られた分散液などの塗布に際しては、従来慣用のコーティング方法、例えば、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、ローラーコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、バーコーティング法等が採用される。(実施例)

以下に、実施例に基づき、本発明をより詳細に

得られた α 型チタニルフタロシアニン組成物は、 α 型チタニルフタロシアニンを約82.3重量%含有するものであった。

上記方法で得られた α 型チタニルフタロシアニン組成物0.05重量部、ビスフェノールZ型ポリカーボネート100重量部、エチルカルバゾールアルデヒドジフェニルヒドラゾン100重量部およびテトラヒドロフラン1000重量部とを用い、超音波分散器にて分散液を調整すると共にアルミシート上に塗布し、厚み約20 μ mの感光層を有する有機感光体を作成した。

実施例2

実施例1の α 型チタニルフタロシアニン組成物4重量部を用い、上記実施例1と同様にして有機感光体を作成した。

実施例3

実施例1の α 型チタニルフタロシアニン組成物5重量部を用い、上記実施例1と同様にして有機感光体を作成した。

比較例1

説明する。

合成例

1. 3-ジイミノイソインドレニン4モルと、テトラブトキシチタン1モルと、所定量のキノリンとを反応容器に仕込み、170~180℃の温度で5時間反応させることにより、チタニルフタロシアニンを合成した。

実施例1

上記合成例のチタニルフタロシアニン100重量部に対して、濃度98%の濃硫酸を1500重量部添加して溶解し、温度25℃で3時間放置した後、得られた溶液を0℃の多量の水に注入することにより α 型チタニルフタロシアニン組成物を濾別し、ジクロロメタン中に分散させて洗浄するとともに濾別、洗浄を繰り返す、80℃の温度で乾燥させることにより α 型チタニルフタロシアニン組成物を得た。さらに、得られた α 型チタニルフタロシアニン組成物と所定量のジクロロメタンをボールミルに仕込み、20時間混合し、 α 型チタニルフタロシアニン組成物を製造した。

実施例1の α 型チタニルフタロシアニン組成物0.01重量部を用い、上記実施例1と同様にして有機感光体を作成した。

比較例2

実施例1の α 型チタニルフタロシアニン組成物10重量部を用い、上記実施例1と同様にして有機感光体を作成した。

比較例3

実施例1の α 型チタニルフタロシアニン組成物に変えて、N,N-ジメチルベリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシジイミド8重量部を用い、上記実施例1と同様にして有機感光体を作成した。

そして、上記各感光体の帯電特性および感光特性を静電複写試験装置(ジュンテック社製、ジュンテック シンシア 30M)を用いて、前記各実施例および比較例の感光体を正負に帯電させ、各感光体の表面電位 V_{sp} (V)を測定すると共に、流れ込み電流 I_p (μ A)を測定した。また、ハロゲン光を用いて、感光体を露光し、上記表面電

位が $1/2$ となるまでの時間を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) を算出するとともに、露光後、0.15秒経過後の表面電位を残留電位 V_{rp} (V) とした。また各感光体において電子写真工程を300回繰り返し、初期表面電位と300サイクル後の表面電位の差を ΔV_{sp} (V) とした。

上記実施例および比較例で得られた各感光体の帯電特性および感光特性の結果を表1に示す。

(以下、余白)

表 1

	帯電極性	V_{SP} (V)	V_{rp} (V)	I_P (μA)	$E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) m	繰り返し特性 ΔV_{SP} (V)
実施例 1	+	6 6 2	6 9	1 8	2 0	0
	-	6 5 9	6 5	1 7	2 3	- 5
実施例 2	+	6 5 0	5 3	2 0	1 4	- 4
	-	6 5 7	5 4	2 0	1 6	- 7
実施例 3	+	6 5 4	5 1	2 0	1 1	- 5
	-	6 6 0	5 0	1 9	1 3	- 8
比較例 1	+	6 4 7	1 5 5	1 5	6 8	0
	-	6 5 0	1 8 0	1 5	7 0	- 1
比較例 2	+	6 5 3	5 7	3 5	9 . 8	- 6 0
	-	6 6 2	6 0	3 5	1 0 . 3	- 7 5
比較例 3	+	6 4 7	7 5	2 5	2 5	
	-	6 5 7	2 2 0	2 0	7 5	

表1の比較例1、2の電子写真感光体から、 α 型チタニルフタロシアニン組成物含有量が結着樹脂100重量部に対して0.05重量部以下になると感光体の感度が十分でなく、また5重量部以上になると感光体の帯電能、繰り返し特性が低下することが分かる。また比較例3の電子写真感光体は、負帯電では感度が不十分で残留電位が非常に大きい。それに対し、本発明に係る各感光体は正負両帯電共に良好な電子写真特性を有する。

(発明の効果)

以上のように本発明による電子写真感光体は、 α 型チタニルフタロシアニン組成物を結着樹脂100重量部に対して0.05～5重量部含有することで正負両帯電共に、帯電性、繰り返し特性に優れるだけでなく、高感度であり、残留電位が小さいという良好な電子写真特性を有する。

特許出願人 三田工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)